

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
12. Juni 2003 (12.06.2003)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 03/048406 A2

PCT

(51) Internationale Patentklassifikation: C23C 14/00

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/13743

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Dezember 2002 (04.12.2002)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
101 59 907.2 6. Dezember 2001 (06.12.2001) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): INTERPANE ENTWICKLUNGS- UND BE-  
RATUNGSGESELLSCHAFT MBH & CO. [DE/DE];  
Sohnreysstrasse 21, 37697 Lauenförde (DE).

(72) Erfinder; und

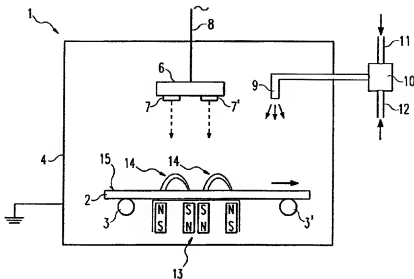
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LANDGRAF, Ralf  
[DE/DE]; Bahnhofstrasse 88, 94469 Deggendorf (DE).  
SCHMITT, Michael [DE/DE]; Alte Langdorfer Strasse  
30, 94227 Zwiesel (DE). MÖNNEKES, Jörg [DE/DE];  
Rohrweg 19, 37671 Hötter (DE). HÄUSER, Karl  
[DE/DE]; Am Waldfriedhof 2, 37688 Beverungen  
(DE). BLESSING, Rolf [DE/DE]; Schützenstrasse 20,  
34388 Trendelburg (DE). PAVIC, Davorin [DE/DE];  
Lange-Geismar-Strasse 20, 37073 Göttingen (DE).  
HERLITZE, Lothar [DE/DE]; Sollingstrasse 17, 37691  
Derental (DE). HERWIG, Wilhelm [DE/DE]; Buchen-  
weg 17, 37688 Beverungen (DE). BÖWER, Reimund  
[DE/DE]; Am Waldfriedhof 4, 37688 Beverungen (DE).

(74) Anwalt: KÖRFER, Thomas; Mitscherlich & Partner,  
Sonnenstrasse 33, 80331 München (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: COATING METHOD AND COATING

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNGSVERFAHREN UND BESCHICHTUNG



(57) Abstract: The invention relates to a method for applying one or several coats to a substrate in a device comprising a PVD/CVD coating chamber. One solid matter is physically transformed at least in part into a gaseous phase and is applied to the substrate in the gaseous phase. At least one additional compound and/or one additional metal is added to the gaseous phase in liquid or gaseous form, and the at least one additional compound and/or the at least one additional metal reacts with the surface of the substrate. The invention also relates to a coating that is produced according to said method.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat in einer Vorrichtung mit PVD/CVD-Beschichtungskammer, wobei ein Feststoff wenigstens teilweise physikalisch in die Gasphase überführt und aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden wird. Der Gasphase wird wenigstens eine weitere Verbindung und/oder ein weiteres Metall in flüssiger oder gasförmiger Form zugeführt, wobei die wenigstens eine weitere Verbindung und/oder das wenigstens eine weitere Metall wenigstens teilweise mit der Oberfläche des Substrats reagiert. Die Erfindung betrifft weiterhin eine Beschichtung, die mit diesem Verfahren hergestellt ist.

### Beschichtungsverfahren und Beschichtung

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufbringung von einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat in einer
- 5 Vorrichtung mit PVD-Beschichtungskammer, wobei ein Feststoff wenigstens teilweise physikalisch in die Gasphase überführt und aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden wird, sowie gemäß dem Verfahren hergestellte Schichten.
- 10 Im Stand der Technik (z. B. aus Kienel, Röhl, "Vakuum-Beschichtung 2", VDI-Verlag, 1995, ISBN 3-18-401312-X, Kap. 5 Und Kap. 10) sind verschiedene Beschichtungsverfahren bekannt.
- 15 Über die sogenannten PVD-Verfahren (PVD - engl.: Physical Vapor Deposition) können Metall- oder Metalloxidschichten auf ein Substrat aufgebracht werden. Unter den PVD-Verfahren werden Vakuum-Beschichtungsverfahren zur Herstellung von dünnen Schichten auf Substraten verstanden, bei denen das
- 20 Beschichtungsmaterial durch rein physikalische Methoden in die Gasphase überführt wird, um nachfolgend auf den Substraten abgeschieden zu werden.

- Bei einer Ausprägung dieses Verfahrens wird das
- 25 Beschichtungsmaterial im Hochvakuum bis zum Übergang in den gasförmigen Zustand erhitzt. Die Erwärmung kann über elektrische Widerstandsheizung, durch Beschuß mit hochenergetischen Elektronen oder durch Laserstrahlbeschuß erfolgen. Das verdampfte Beschichtungsmaterial wird
- 30 nachfolgend auf einem Substrat abgeschieden.

- Zu den PVD-Verfahren zählt auch das Sputter-Verfahren, das auch als Kathodenzerstäubung bezeichnet wird. Hierbei wird in einer Vakuumkammer bei einem konstanten Gasdruck,
- 35 beispielsweise 1 Pa, durch eine Gleich- oder Hochfrequenzspannung zwischen zwei Elektroden ein Plasma gezündet. Im Plasma entstehende positive Gasionen, beispielsweise Argonionen, werden beschleunigt und treffen auf einen an der Kathode angeordneten Feststoff, der auch

als Target bezeichnet wird, auf. Die von den auftreffenden Argonionen aus dem Feststoff herausgeschlagenen Atome diffundieren durch das Plasma und werden auf dem an der Anode angeordneten Substrat abgeschieden.

- 5 Nachteilig bei den bekannten Verfahren ist, daß die Beschichtungsraten regelmäßig zu niedrig sind. Insbesondere bei der Beschichtung von großflächigen Substraten wie Scheibenglas, die in großen Mengen hergestellt werden, ist es aus ökonomischen Gründen erwünscht, den Durchsatz an beschichteter Flächeneinheit Scheibenglas pro Zeiteinheit zu erhöhen.

- 15 Weiterhin wird das sogenannte CVD-Verfahren (CVD - engl.: Chemical Vapor Deposition) häufig zur Beschichtung von Substraten eingesetzt. Bei diesem Verfahren wird ein Gas, das einen Reaktanten enthält, einem Substrat in einem Reaktor zugeleitet. Der Reaktant reagiert unter Energiezufuhr an der Substratoberfläche unter Bildung eines Reaktionsproduktes. Beispielsweise können unter Verwendung des CVD-Verfahrens Metalloxid- oder Metallnitridschichten aufgebracht werden.

- 25 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es somit, ein Verfahren zur Beschichtung von Substraten bereitzustellen, das eine effiziente und homogene Beschichtung von Substraten erlaubt, sowie eine entsprechende Beschichtung bereitzustellen.

- 30 Die der Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Bevorzugte Weiterbildungen sind in den Unteransprüchen angegeben. Weiterhin wird die Aufgabe auch durch eine gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Beschichtung gemäß Anspruch 14 gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer modifizierten PVD-Beschichtungskammer durchgeführt werden. Das Substrat, beispielsweise Float-Glas, wird in der Beschichtungskammer

angeordnet und ein geeigneter Unterdruck angelegt. Der Unterdruck liegt beispielsweise in einem Bereich von 0,1 bis 10 Pa, bevorzugt von 1 bis 5 Pa.

- 5 Der Feststoff (bzw. das Target) wird durch ein geeignetes Verfahren verdampft. Die Verdampfung bzw. Überführung des Feststoffs in die Gasphase kann vorzugsweise durch Erhitzen beispielsweise induktives Erhitzen, Kathodenzerstäubung, Magnetron-Sputtern, Elektronen-, Ionen- und/oder Laser-Strahlbeschuß (Laser-Ablation) und Kombinationen davon  
10 bewirkt werden.

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Überführung des Feststoffs in die Gasphase durch  
15 Kathodenzerstäubung bzw. Sputter-Verfahren, wobei zwischen Kathode und Anode ein Plasma erzeugt wird.

- Die wenigstens eine weitere Verbindung und/oder das wenigstens eine weitere Metall können über wenigstens eine  
20 Zuführung der PVD/CVD-Beschichtungskammer in gasförmiger Form zugeleitet werden. Die vorgenannten Verbindungen bzw. Metalle können aber auch in flüssiger Form, beispielsweise als Aerosol, zugeführt mittels eines Trägergases, in die Beschichtungskammer eingebracht werden. Bevorzugt erfolgt  
25 die Zuführung der vorgenannten Verbindungen bzw. Metalle in gasförmiger Form.

- Die Zuführungen sind dabei entsprechend der Geometrie der Beschichtungskammer an oder in der Beschichtungskammer so  
30 angeordnet, daß die Umsetzung der wenigstens einen zugeführten Verbindung und/oder des wenigstens einen zugeführten Metalls über die gesamte Substratoberfläche gleichmäßig erfolgt. Auf diese Weise wird eine schnelle Umsetzung an der gesamten Substratoberfläche unter  
35 Ausbildung einer homogenen Beschichtung bewirkt.

Bei einer sehr bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die wenigstens eine weitere Verbindung bzw. das wenigstens eine weitere Metall im Sputtergas enthalten. Als Sputtergas

- kann beispielsweise ein inertes Gas, beispielsweise ein Edelgas, bevorzugt Argon, verwendet werden. Die wenigstens eine weitere Verbindung und/oder das wenigstens eine weitere Metall wird bevorzugt in Gasform mit dem Sputtergas, 5 beispielsweise in einer Mischkammer, vermennt. Das so erzeugte Gasgemisch kann dann in die PVD-Beschichtungskammer auf herkömmliche Art und Weise eingebracht werden.

- Das erfindungsgemäße Verfahren stellt somit eine Kombination 10 von PVD- und CVD-Verfahren dar.

- In der Fig. 1 ist beispielhaft eine Beschichtungskammer 1 für ein solches erfindungsgemäßes Verfahren dargestellt. In der Beschichtungskammer 1 wird ein Substrat 2 beschichtet, 15 wobei dass Substrat 2 auf Rollen 3, 3' in der durch den Pfeil angegebenen Richtung transportiert wird. Die Beschichtungskammer 1 ist von einer Umwandung 4 räumlich begrenzt, die auf einem Massepotential 5 liegt.

- 20 In der Beschichtungskammer 1 ist eine Kathode 6 angeordnet, auf der im dargestellten Ausführungsbeispiel zwei Targets 7 und 7' angeordnet sind. Die Kathode 6 kann beispielsweise mit einer Wechselspannung beaufschlagt werden und ist hierzu mittels einer elektrischen Zuleitung 8 mit einem Generator 25 verbunden. Der Materialauftrag auf der Oberfläche 15 des Substrats 2 erfolgt durch Absputtern des Beschichtungsmaterials von dem Target 7 sowie dem Target 7'. Das abgesputterte Material kondensiert dann auf der Oberfläche 15 des Substrats 2.

30

- Um von dem Target 7 und dem Target 7' Material abzusputtern, wird in der Beschichtungskammer 1 ein Plasma gezündet. Zum Zünden des Plasmas ist in der Beschichtungskammer 1 ein Sputtergas vorhanden, welches über eine Gaszuführungsöffnung 35 9 in die Beschichtungskammer 1 eingebracht wird.

Über die Gaszuführungsöffnung 9 ist es außerdem möglich, zusätzlich zu dem Sputtergas eine weitere Verbindung oder ein weiteres Metall in die Beschichtungskammer 1

5 einzubringen, indem die weitere Verbindung oder das weitere Metall einer Mischkammer 10 zugeführt wird. An die Mischkammer 10 sind eine erste Zuführungsleitung 11 sowie eine zweite Zuführungsleitung 12 angeschlossen, über die das Sputtergas sowie die weitere Verbindung bzw. das weitere Metall der Mischkammer 10 zugeleitet werden. Das Gemisch aus dem Sputtergas und der weiteren Verbindung, die ein beschichtendes Gas ist, oder einem verdampften Metall, wird dann gemeinsam über die Gaszuführungsöffnung 9 in die Beschichtungskammer 1 eingebracht.

15 Um die Beschichtungsrate zu erhöhen, ist auf der von der Kathode 6 abgewandten Seite des Substrats 2 ein Magnetron 13 angeordnet. Das Magnetron 13 erzeugt ein Magnetfeld 14, welches auf der Oberseite direkt über der Oberfläche 15 des Substrats 2 wirkt. Das Magnetfeld 14 bewirkt eine Erhöhung der Plasmadichte über der Oberfläche 15 des Substrats 2. Es hat sich dabei gezeigt, dass die erhöhte Plasmadichte über dem Substrat 2 zu einer Verbesserung der Beschichtungsrate beim Auftragen einer homogenen Schicht auf der Oberfläche 15 des Substrats 2 führt.

25 Die weitere Verbindung, welche über die Mischkammer 10 mit dem Sputtergas vermischt wird, ist selbst bereits ein schichtbildendes Gas. An Stelle einer solchen gasförmigen weitere Verbindung kann der Mischkammer 10 auch ein Aerosol zugeführt werden, welches in der Mischkammer 10 mit dem Sputtergas vermischt wird und ebenfalls über die Gaszuführungsöffnung 9 in die Beschichtungskammer 1 eingebracht wird.

35 Alternativ zu der dargestellten Ausführungsform, bei dem die Vermischung der weiteren Verbindung bzw. des weiteren Metalls mit dem Sputtergas außerhalb der Beschichtungskammer 1 in der Mischkammer 10 erfolgt, kann die Vermischung auch innerhalb der Beschichtungskammer 1 durchgeführt werden. Dabei kann auf eine Mischkammer 10 auch vollständig verzichtet werden. Die einzelnen Komponenten werden dann über separate Gaszuführungsöffnungen direkt in die

Beschichtungskammer 1 eingeleitet und vermischen sich dann direkt in der Beschichtungskammer 1.

5 Ebenfalls nur beispielhaft ist die Darstellung einer Kathode 6, auf der zwei Targets 7 und 7' als planare Targets angeordnet sind. Ebenso ist die Verwendung von Rohrkathoden der anderer Systeme zum Durchführen eines PVD-Prozesses denkbar.

10 Es hat sich völlig überraschend gezeigt, daß das erfindungsgemäße Verfahren das Aufbringen einer äußerst homogenen Beschichtung insbesondere auf großflächigen Substraten, wie beispielsweise Scheibenglas, in kürzerer Zeit erlaubt, verglichen mit herkömmlichen Verfahren.

15

Das Plasma wird bei dem erfindungsgemäßen Verfahren in der Beschichtungskammer bei konstantem Gasdruck durch eine Gleich- oder Hochfrequenzspannung zwischen Kathode und Anode gezündet. Gemäß einer bevorzugten Weiterentwicklung werden

20 mehrere Kathoden, beispielsweise zwei Kathoden, die als Doppelkathoden ausgebildet sein können, verwendet. Der Gasdruck kann in einem Bereich von 0,1 bis 10 Pa, bevorzugt von 1 bis 5 Pa liegen. Für die Hochfrequenzspannung wird vorzugsweise eine Spannung von etwa 600V sowie eine Frequenz  
25 im Bereich von 1 bis 500 kHz.

Die plasmagestützte Beschichtung kann auch im Impulsmodus erfolgen. Beispielsweise kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren das Plasma wie bei dem Plasma-Impuls-PVD-Verfahren  
30 gepulst werden.

Bei dem Plasma-Impuls-PVD-Verfahren wird in der Regel bei kontinuierlichem Fluß der Beschichtungsgase die das Plasma anregende elektrische Leistung gepulst zugeführt, wobei sich  
35 bei jedem Puls eine dünne Schicht auf dem Substrat bildet.

Dadurch, daß jedem Leistungsimpuls eine Impulspause folgt, können äußerst vorteilhaft auch nicht temperaturstabile Substrate während eines Pulses mit hohen Leistungen



beaufschlagt werden. Beispielsweise erlaubt das Plasma-Impuls-PVD-Verfahren, die Aufbringung von Beschichtungen auf Substrate aus Polymermaterialien, beispielsweise Polymethylmethacrylat, die temperaturempfindlich sind.

5

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das Plasma in einer Doppel-Ionenquelle erzeugt.

Bei den Ionen kann es sich um Ionen des Füllgases oder auch um Ionen des Beschichtungsmaterials handeln. Der Druck kann dabei in einem Bereich von 0,1 bis 10 Pa, bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 5 Pa, liegen. Die hochenergetischen Ionen der Doppel-Ionenquelle besitzen vorzugsweise eine Energie von etwa 100 eV bis zu einigen keV.

15

Gemäß einer weiteren sehr bevorzugten Ausführungsform wird das Plasma mittels eines umgekehrten Magnetrons erzeugt. Unter einem umgekehrten Magnetron wird im Sinne der Erfindung verstanden, daß ein Magnetfeld von einem Mangetron erzeugt wird, welches auf der von der zu beschichtenden Oberfläche abgewandten Seite des Substrats angeordnet wird und nicht, wie bei dem Kathodenzerstäubungsverfahren üblich, kathodenseitig hinter dem Targetmaterial. Durch ein solchermaßen hinter dem Subtrat angeordnetes Magnetron wird auch auf derjenigen Seite des Substrats ein Mangetfeld erzeugt, zu der die zu beschichtende Oberfläche orientiert ist. Damit stellt sich eine erhöhte Plasmadichte auch direkt über dem Substrat ein, die zu einer höheren Beschichtungsrate führt.

20

Bei diesem Verfahren ist die Beschichtung ausschließlich abhängig von der Art des Füllgases. Wird der Beschichtungskammer ein Inertgas, wie z.B. Argon, zugeführt, findet ein Plasmaätzen des Substrats statt. Erfolgt die Zuführung eines dissoziierbaren Gases oder Gas-Aerosol-Gemisches, z.B. metallorganische Verbindungen, wird eine Schicht auf dem Substrat abgeschieden. Der Druck kann dabei in einem Bereich von 0,1 bis 10 Pa, bevorzugt in einem Bereich von 1 bis 5 Pa, liegen.

35

- Gemäß weiter eine weiter bevorzugten Ausführungsform wird das Kathodenzerstäubungsverfahren mit dem CVD-Verfahren kombiniert. Als Sputterkathode wird bevorzugt eine Kathode
- 5 bzw. werden bevorzugt mehrere Kathoden, beispielsweise eine Doppelkathode oder mehrere Doppelkathoden verwendet, die eine Länge von mehreren Metern, beispielsweise von 1 bis 4m aufweisen. Die Verwendung von Sputterkathoden mit den vorgenannten Abmessungen ermöglicht die Bereitstellung eines
- 10 homogenen Plasmas über die gesamte Beschichtungsbreite von insbesondere großflächigen Substraten wie z.B. Scheibenglas. In diesem homogenen Plasma erfolgt die Beschichtung der Substrate mit hoher Geschwindigkeit.
- 15 Gemäß einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung werden die Kathoden mit einer Wechselfrequenz beaufschlagt, beispielsweise von 1 bis 500 kHz, bevorzugt von 10 bis 100kHz, um eine Abführung von Ladungsträgern zu gewährleisten. Beispielsweise garantiert ein
- 20 Mittelfrequenzverfahren im bipolaren Betrieb eine im wesentlichen beschichtungsfreie Kathode zur Abführung von Ladungsträgern und somit ein zeitlich stabiles Beschichtungsverfahren.
- 25 Unter einem Mittelfrequenzverfahren im bipolaren Betrieb ist im Sinne der Erfindung eine Doppelkathodenanordnung zu verstehen, so daß die beiden im Rezipienten befindlichen Kathoden an eine Hochfrequenzspannung gelegt werden. Die Ionen erfahren je in einer Halbwelle eine Beschleunigung zur
- 30 entsprechenden Kathode an der die Zerstäubung des Targets stattfindet. Diese Methode erlaubt die Herstellung von Schichten insbesondere aus nicht leitendem Material. Für die Hochfrequenzspannung wird dabei vorzugsweise eine Spannung von etwa 600V sowie eine Frequenz im Bereich von 1 bis 500
- 35 kHz verwendet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden als Kathoden herkömmliche Doppelkathoden ohne Magnetfeld,

Magnetron-Doppelkathoden, Doppel-Rohrkathoden, Doppel-Ionenquellen sowie Kombinationen davon verwendet.

5 Äußerst bevorzugt werden als Kathoden Doppel-Rohrkathoden verwendet, weil die Abscheidung hochisolierender Schichten durch die permanente Zuführung eines unbelegten Targetbereiches ermöglicht wird.

10 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich äußerst vorteilhaft eine oder mehrere dünne Schicht(en) auf insbesondere großflächige Substrate aufbringen. Es hat sich gezeigt, daß die aufgetragenen Schichten sehr homogen sind.

15 Im Sinne der Erfindung wird unter einer homogenen Beschichtung verstanden, daß beim Beschichten großer Flächen, beispielsweise bis zu 4m Breite im kompletten Beschichtungszyklus etwa 1000m Länge, über die gesamte Breite des Substrats Schichtdickengleichmäßigkeit und damit Farbkonzistenz erreicht wird. Die Schichtdickengleichmäßigkeit beträgt dabei weniger als 1%.

Die aufgetragenen dünnen Schichten können Schichten aus Metallen, Metalloxiden und/oder Metallnitriden, Halbleitern, Halbleiteroxiden und/oder Halbleiternitriden sein

25 Es können beispielsweise definierte Schichtaufbauten aus Siliziumoxid, Siliziumnitrid, Titanoxid, und/oder Titannitrid sowie weiterer Schichten auf ein Substrat aufgebracht werden.

30 Bevorzugt werden als gasförmige und/oder flüssige Verbindungen und/oder kolloidal-disperse Lösungen von Metallen und/oder Metallverbindungen folgender Haupt- und Nebengruppen des Periodensystems der Elemente verwendet:

35 Nebengruppen IVb, insbesondere Titan, Zirkonium und Hafnium; Vb, insbesondere Vanadium, Niob und Tantal; VIb, insbesondere Chrom, Molybdän und Wolfram; VIIb, insbesondere Eisen, Kobalt, Nickel, Palladium und Platin; Ib, insbesondere Kupfer, Silber und Gold; IIb, insbesondere

Zink und Cadmium sowie die Hauptgruppen III, insbesondere Aluminium, Gallium und Indium; IV, insbesondere Kohlenstoff, Silizium, Germanium, Zinn und Blei; V, insbesondere Arsen, Antimon und Wismut, sowie VI, insbesondere Selen und Tellur.

5

Besonders bevorzugt sind gasförmige oder lösliche metallische und/oder metallorganische Verbindungen wie z.B.  $TiCl_4$ ,  $GeH_4$ ,  $Ti[OC_3H_7]_4$ ,  $Al[OC_2H_5]_3$ ,  $Al[OC_3H_7]_3$ ,  $Al[C_5H_7O_2]_3$ ,  $Ga[C_5H_7O_2]_3$ ,  $In[C_5H_7O_2]_3$ ,  $Zn[CH_3]_2$ ,  $Zn[C_3H_5O_2]_2$ ,  $Sn[CH_3]_4$ ,  
10  $Ta[OC_4H_9]_5$ ,  $Zr[OC_4H_9]_4$ ,  $Hf[OC_4H_9]_4$  oder Mischungen davon.

Zur Aufbringung von Schichten aus Siliziumoxid oder Siliziumnitrid eignen sich insbesondere kolloidal-disperse Lösungen und/oder lösliche Organosilane, wie z.B.  $SiO_2$ ,  
15  $SiH_4$ ,  $Si_2H_6$ ,  $Si[OC_2H_5]_4$  (TEOS),  $Si[OCH_3]_4$  (TMOS),  $[Si(CH_3)_3]_2$  (HMDS),  $[Si(CH_3)_3]_2O$  (HMDSO),  $Si[CH_3]_4$  (TMS),  $[SiO(CH_3)_2]_4$ ,  $[SiH(CH_3)_2]_2O$  oder Mischungen davon.

Die vorgenannten kolloidal-dispersen Lösungen werden in für  
20 CVD-Verfahren geeigneten Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Ethanol, Propanol, Aceton, Ether, Amide, Ester oder Amine gelöst.

Vor Zuführung der flüssigen Verbindungen und/oder kolloidal-dispersen Lösungen der Metallverbindungen oder Metalle in die PVD/CVD-Beschichtungskammer können diese beispielsweise einer Zerstäubervorrichtung oder einem Verdampfer/Vergaser für Flüssigkeiten zugeführt werden. In dieser Vergasungsvorrichtung können verschiedene Verbindungen in  
30 bestimmten Verhältnissen unter Bereitstellung eines Trärgases miteinander gemischt werden, um anschließend die Verbindung bzw. das Verbindungsgemisch in die Gasform zu überführen. Das so hergestellte Gas kann dann der PVD/CVD-Beschichtungskammer geeignet zugeführt werden.

35

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auf einem Substrat eine Schicht oder mehrere übereinander angeordnete Schichten mit genau definierter Dicke, Struktur, Brechungsindex und/oder Zusammensetzung aufbringen.

Beispielsweise sind folgende definierten Schichten mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens herstellbar (n: Brechungsindex):

5

- a.) Titanoxid / TiN:  $2,1 \leq n \leq 2,7$
- b.)  $\text{SiO}_x$  /  $\text{Si}_x\text{N}_y$ :  $1,3 \leq n \leq 1,9$
- c.) Zinnoxid / Zinnitrid:  $1,8 \leq n \leq 2,1$
- d.) Zinkoxid / Zinknitrid:  $1,8 \leq n \leq 2,2$

10

Bei den vorstehend angegebenen beispielhaften Schichten a.) bis d.), die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellbar sind, können jeweils im Bereich der niedrigen Brechungsindizes hydrophobe Schichten erzeugt werden.

15

Die hydrophobe Oberfläche weisen ein hervorragendes Schmutzenthaftungsverhalten auf und sind folglich sehr einfach zu reinigen bzw. sind selbstreinigend.

**Patentansprüche**

1. Verfahren zur Aufbringung von einer oder mehreren Schichten auf einem Substrat in einer Vorrichtung mit
- 5 PVD/CVD-Beschichtungskammer, wobei ein Feststoff wenigstens teilweise physikalisch in die Gasphase überführt und aus der Gasphase auf dem Substrat abgeschieden wird,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß der Gasphase wenigstens eine weitere Verbindung und/oder
- 10 ein weiteres Metall in flüssiger oder gasförmiger Form zugeführt wird, wobei die wenigstens eine weitere Verbindung und/oder das wenigstens eine weitere Metall wenigstens teilweise mit der Oberfläche des Substrats reagiert.
- 15 2. Verfahren gemäß Anspruch 1,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Überführung des Feststoffes in die Gasphase durch Erhitzen, Kathodenzerstäubung, Magnetron-Sputtern, Elektronen-, Ionen- und/oder Laser-Strahlbeschuß (Laser-
- 20 Ablation) und Kombinationen davon bewirkt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Überführung des Feststoffes in die Gasphase durch
- 25 Kathodenzerstäubung unter Verwendung eines Sputtergases bewirkt wird, wobei in der Beschichtungskammer der Feststoff an der Kathode und das Substrat an der Anode angeordnet ist und zwischen Kathode und Anode ein Plasma erzeugt wird.
- 30 4. Verfahren gemäß Anspruch 3,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß in der Beschichtungskammer wenigstens zwei Kathoden angeordnet sind.
- 35 5. Verfahren gemäß Anspruch 3 oder 4,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die eine oder mehreren Kathoden mit Wechselfrequenz beaufschlagt werden.

6. Verfahren gemäß Anspruch 4 oder 5,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die wenigstens zwei Kathoden als rotierende Kathoden,  
Doppelkathoden ohne Magnetfeld, Magnetron-Kathoden,  
5 Magnetron-Doppelkathoden, Doppel-Rohrkathoden mit oder ohne  
Magnetfeld und Kombinationen davon ausgebildet sind.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
10 daß das Plasma in einer Doppel-Ionenquelle erzeugt wird.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 6,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß das Plasma unter Verwendung eines Magnetrons erzeugt  
15 wird, das Magnetron auf einer von der zu beschichtenden  
Oberfläche des Substrats abgewandten Seite angeordnet ist.
9. Verfahren gemäß Anspruch 8,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
20 daß durch das Magnetron direkt über der zu beschichtenden  
Oberfläche des Substrats eine erhöhte Plasmadichte erzeugt  
wird.
10. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 3 bis 9,  
25 **dadurch gekennzeichnet,**  
daß die wenigstens eine weitere Verbindung und/oder ein  
weiteres Metall in dem Sputtergas enthalten ist.
11. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,  
30 **dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Verbindungen aus der Gruppe von Verbindungen zur  
Herstellung dünner Schichten aus ein- oder mehrkomponentigen  
Oxiden, insbesondere Siliziumoxid, Titanoxiden, Chromoxid,  
Aluminiumoxid, Wolframoxiden, Tantaloxiden, oder aus  
35 gemischten Metalloxid/Metallnitrid, insbesondere  
Siliziumoxid-Siliziumnitrid, Titanoxid-Titannitrid, aus  
Metallnitriden, insbesondere Siliziumnitrid, Titannitrid  
ausgewählt werden.

12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 11,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Verbindungen aus der Gruppe von gasförmigen oder  
löslichen und Metall- oder Metalloxidverbindungen ausgewählt  
5 werden.

13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 10,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
daß die Verbindungen aus der Gruppe von löslichen oder  
10 gasförmigen metallorganischen Verbindungen, bevorzugt  
Organosiloxanen, ausgewählt werden.

14. Beschichtung,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
15 die Beschichtung mit einem Verfahren gemäß einem der  
Ansprüche 1 bis 13 hergestellt ist.

15. Beschichtung gemäß Anspruch 14,  
**dadurch gekennzeichnet,**  
20 daß die Beschichtung eine hydrophobe Oberfläche aufweist.



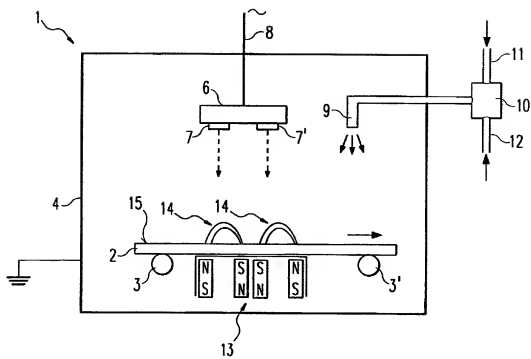


Fig. 1